Untersuchungen
über die
quantitative Bestimmung
der Erdsäuren.

Max Landecker.

Untersuchungen
über die
quantitative Bestimmung
der Erdsäuren.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Max Landecker
Diplom-Ingenieur
aus **Nürnberg.**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Muthmann danke ich auch an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse. Ebenso danke ich Herrn Assistent Dr. Ludwig Weiss herzlichst für die bereitwillige Unterstützung dieser Arbeit, die auf seine Anregung hin ausgeführt wurde.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0077

Zu den Erdsäuren rechnet man bekanntlich Tantal-, Niob- und Titansäure.

Vorkommen von Tantal- und Niobsäure und Geschichtliches über dieselben.

Die in der Natur sich findenden Niob- und Tantalhaltigen Mineralien enthalten diese beiden Elemente stets in Form der beiden Säuren.

Die für die Darstellung der beiden Säuren in Betracht kommenden Mineralien sind ausschliesslich Tantalit und und Kolumbit, ausserdem enthalten Pyrochlor und Yttrotantalit noch Niob- bezw. Tantalsäure in nennenswerten Mengen.

Alle Niob- und Tantal haltigen Mineralien führen ausser den beiden Säuren stets mehr oder weniger Titansäure — in ihren Reaktionen den oben genannten Säuren überaus ähnlich —, fernerhin Zinn, Wolfram, Eisen, Mangan, Blei, Calcium oder Magnesium, und die an letzter Stelle genannten Mineralien enthalten ausser den oben angeführten Beimengungen noch Thorium, Cer und Yttrium, also seltene Erden.

Es möge noch erwähnt sein, dass der Tantalit — wie ja schon der Name sagt — das tantalreichere, der Kolumbit das niobreichere Mineral ist; doch sind in beiden Mineralien fast immer Gemenge der beiden Säuren vorhanden.

Kleine Mengen von Tantal finden sich häufig im Zinnstein, Wolframit und Uranpecherz, wie überhaupt alle bisher genannten Elemente meist vergesellschaftet vorkommen.

Um die Erforschung der beiden Säuren haben sich hauptsächlich bemüht Berzelius, Wöhler, Rose, Blomstrand und Marignac, letzterer besonders mit der Trennung der Säuren.

So stellte Berzelius[1]) aus Tantalit ein Oxyd her, das er Tantalsäure nannte.

Wöhler[2]) fand 1839 im Pyrochlor und Bodenmaiser Tantalit ein säurebildendes Oxyd, das verschiedene Eigenschaften zeigte.

Im Kolumbit vom gleichen Fundort entdeckte H. Rose[3]) das Oxyd eines neuen Metalls, welches er Niobium nannte. 1846 glaubte er, in demselben Mineral ein weiteres neues Element, das Pelopium gefunden zu haben, kam jedoch später zu der Ansicht, dass Niob- und Pelopsäure verschiedene Oxyde desselben Elementes, nämlich des Niobs, seien und nannte nun die Pelopsäure Unterniobsäure.

Blomstrand[4]) wies jedoch 1856 nach, dass Roses Unterniobsäure ein Oxychlorid sei, während Marignac[5]) fast gleichzeitig damit entdeckte, dass Unterniobfluorid Doppelsalze mit anderen Fluoriden bilde, welche isomorph sind denen des Titans und Wolframs, und ausserdem gelang ihm der Nachweis, dass das Unterniobfluorid ein Oxyfluorid sei.

Er stellte fernerhin fest, dass die Tantalsäure, ebenso wie die Niobsäure, denen man beiden die allgemeine Formel RO_2 gegeben hatte, ein Pentoxyd sei, welche Formel ja auch heute noch als richtig angenommen wird.

Diese Angaben Marignac's wurden von Deville und Troost[6]) bestätigt.

Weitere Untersuchungen von Blomstrand und Marignac ergaben die Gleichheit des von Kobell in verschiedenen Kolumbiten aufgefundenen Dianiums mit Niob, während Hermanns Ilmenium, das er im Samarskit aufgefunden hatte, von Marignac als ein Gemenge von Niob- und Titansäure erkannt wurde.

---

[1]) Berzelius, Pogg. Ann. 4, 6.
[2]) Wöhler, Pogg. Ann. 48, 91.
[3]) Rose, Pogg. Ann. 63, 307, 693. 69, 118.
[4]) Blomstrand, Journal f. prakt. Ch. 97, 37.
[5]) Marignac, Ann. chim. phys. (4), 8, 5, 49.
[6]) Deville und Trost, Compt. rend. 60, 221.

Die Zahl grundlegender Arbeiten über Niob und Tantal ist nun eine recht geringe. Die Verfahren, welche zur Reindarstellung der beiden Säuren dienen, sind bisher recht wenig bearbeitet worden, und die damit zu erzielenden Ergebnisse lassen in vieler Beziehung recht zu wünschen übrig.

Die zunehmende Verwendung der Erdsäuremetalle in der Technik hat in den letzten Jahren ein Bedürfnis geschaffen, die in Betracht kommenden Mineralien leichter und genauer analysieren zu lehren und die Säuren selbst in bequemerer Weise zugänglich zu machen.

Das Tantal wird bekanntlich verwendet zur Herstellung von Glühfäden von elektrischen Lampen, ferner für Stromgleichrichter, dann zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen wie Federn usw. Das Titan findet seit kurzem eine Anwendung in der Stahlfabrikation, da es dem Eisen vorzügliche Eigenschaften verleihen soll. Von einer technischen Verwendung des Niobs ist bisher nichts bekannt geworden.

Die vorliegende Experimentaluntersuchung bezweckte daher, Methoden ausfindig zu machen zur quantitativen Bestimmung der Erdsäuren und zu deren Reindarstellung.

Es wird sich bei Beschreibung der einzelnen Untersuchungen empfehlen, zunächst von der Gewinnung der reinen Erdsäuren zu sprechen und zu zeigen, wie diese unter sich und von den sie begleitenden metallischen Verunreinigungen getrennt wurden; sodann soll die quantitative Bestimmung der einzelnen Erdsäuren erörtert, und die Trennung derselben von einander besprochen werden.

Schliesslich sollen noch einige Untersuchungen von solchen Tantal-, Niob- und Titanmineralien angeführt werden, wie sie in der Technik verarbeitet werden.

In einem Schlusswort wollen wir dann versuchen, an Hand der gewonnenen Kenntnisse, eine übersichtliche Beschreibung der Eigenschaften der drei Säuren in analytischer Hinsicht zu geben.

I. Ausgangsmaterialien.

Es standen mir an Niobsäure ungefähr 3 kg. unreinen Materials zur Verfügung, die gelegentlich früherer Arbeiten im hiesigen Laboratorium hergestellt worden waren.

An Verunreinigungen enthielt diese Niobsäure Titan, Zinn und Eisen, ausserdem Ammoniak, das allem Anschein nach davon herrührte, dass das Material mit Ammoniumkarbonat geglüht worden war, um die anhaftende Schwefelsäure zu entfernen. Es ist dies nämlich eine Eigentümlichkeit der Niobsäure, wenn sie mit Schwefelsäure gefällt wurde, trotz andauernden Auswaschens einen grossen Teil derselben zurückzuhalten und ihn auch beim heftigsten Glühen nicht abzugeben.

Wöhler schlug deshalb vor, beim Glühen Ammonkarbonat zuzusetzen, um dadurch die Schwefelsäure in Form von Ammoniumsulfat zu verflüchtigen.

Diese Methode hat jedoch verschiedene Nachteile, da es sich nicht vermeiden lässt, dass — namentlich beim Umrühren — Niobsäure durch die plötzlich aufwallenden Dämpfe fortgeschleudert wird, und weil eine vollkommene Entfernung der Schwefelsäure auf diese Weise auch bei wiederholter Ausführung des Glühprozesses nicht ausführbar ist. Ausserdem lässt sich, wie ich gefunden habe, Niobsäure durch Kochen mit Schwefelsäure nie vollständig ausfällen, und ist sie vor allem wegen der Form, in der sie dabei ausgeschieden wird, kaum filtrierbar.

Diese Missstände sind sehr leicht zu umgehen, wenn man die Säure durch Ammoniak in sehr geringem Ueberschuss abstumpft. Die Niobsäure setzt sich, in der Wärme gefällt, in wundervollen weissen Flocken äusserst rasch zu Boden; die überstehende Flüssigkeit ist völlig klar und

ausgezeichnet filtrierbar. Dieser Niederschlag lässt sich ebenfalls vorzüglich abnutschen.

Wäscht man nun den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser aus (ich benützte stets eine $^1/_2$%ige Ammoniakflüssigkeit), so ist der Niederschlag schon nach dem erstmaligen Glühen völlig schwefelsäurefrei.

Es ist nie zulässig, gefällte Niob-, Tantal- oder Titansäure mit reinem Wasser auszuwaschen, da sie stets, besonders dann, wenn der Niederschlag schon nahezu von Elektrolyten (Ammonsalzen) befreit worden ist, trüb durchs Filter gehen; bei Anwendung von $^1/_2$%iger Ammoniakflüssigkeit als Waschwasser ist diese Unannehmlichkeit völlig behoben. Ist man gezwungen, die Niederschläge mit säurehaltigem Wasser nachzuwaschen, so benütze man eine verdünnte, etwa 1%ige Essigsäurelösung, aber keine Mineralsäure; es wurde nämlich gefunden, dass die gefällten Erdsäuren — also in wasserhaltigem Zustand — verhältnismässig leicht löslich sind in Mineralsäuren. Salzsäure wirkt stärker lösend als Salpetersäure, diese wiederum stärker als Schwefelsäure. In Ueberchlorsäure sind die Körper jedoch ganz unlöslich.

Vorteilhaft ist es dagegen immer, auch dann, wenn der Zweck des Auswaschens mit Essigsäure erreicht ist, mit ammoniakhaltigem Waschwasser nachzuspülen, da andernfalls leicht ein Brüchigwerden der Filter beim Trocknen eintritt.

Nach dieser Abschweifung zur Besprechung des Ausgangsmaterials zurückkehrend, muss ich noch anfügen, dass die zur Verfügung stehende Niobsäure frei war von Tantal-, Schwefel- und Kieselsäure.

Zur Prüfung auf Tantalsäure wurden einige Körnchen der Niobsäure durch Erwärmen mit Flusssäure gelöst und mit Pottaschelösung neutralisiert. Von dieser Lösung wurde nach starker Verdünnung ein Tropfen auf einen Objektträger zur Verdunstung und nachherigen Untersuchung unter dem Mikroskop übertragen. Die so erhaltenen Doppelfluoridkrystalle liessen jedoch die überaus charakteristischen

spiessförmigen Krystalle des Kaliumtantalfluorids vermissen und zeigten allein die Tafeln des Niobkaliumoxyfluorids.

Auf Schwefelsäure wurde die wässerige Abkochung der Niobsäure in üblicher Weise untersucht, ohne dass ein Niederschlag von Bariumsulfat erhalten wurde; auch Kieselsäure konnte mit der Fluoridmethode nicht nachgewiesen werden.

Von Tantalsäure standen mir nur 20 gr allerdings in vollkommen reinem Zustande zur Verfügung. Ausserdem kamen verschiedene Proben angeblich reinster Tantal- und Niobsäure, wie sie von den bekannten Chemikalienhandlungen zu sehr hohem Preis in den Handel gebracht werden, zur Verwendung.

Alle diese Präparate waren trotz marktschreierischer Etikettierung im höchsten Grade unrein; es ist mir sogar der Fall vorgekommen, das „Tantal- und Niobsaures Natron purissimum" aus weiter nichts bestand als aus ganz gewöhnlichem Erdsäuregemisch, ohne Gehalt an Alkali und verunreinigt durch Eisen, Zinn und sogar noch unverändertes Mineral. Es ist wohl begreiflich, dass man beim Arbeiten mit solchem Material, das als chemisch rein deklariert wird, ungemein viel Zeit vergeuden muss und zu Trugschlüssen nur allzu leicht veranlasst wird. Im Hinblick auf diese höchst bedauerlichen Verhältnisse des Chemikalienhandels ist wohl die ausserordentliche Verworrenheit in den Literaturangaben über die Erdsäuren teilweise erklärlich.

II. Reinigung der Niob- bezw. Tantalsäure nach den älteren Methoden.

Die älteren Verfahren von Rose und Marignac sind nur hinsichtlich der Aufschliessung der verwendeten Mineralien verschieden.

Ersterer schmolz die betreffende Säure mit Soda und Schwefel, um das enthaltene Wolfram und Zinn in Poly-

sulfide zu verwandeln und sie vermittels des gleichzeitig gebildeten Natriumsulfids herauszulösen.

Letzterer schmolz die Säure mit Monokaliumsulfat und zog die Schmelze mit heissem Wasser aus, kochte zur Abscheidung der Niob- oder Tantalsäure, digerierte den Rückstand mit Schwefelammonium zur Entfernung von Wolfram und Zinn und behandelte den Rückstand mit heisser konzentrierter Salzsäure zur Lösung des gebildeten Schwefeleisens; nach dem Abfiltrieren und Auswaschen erhielt er dann seine reinen Säuren.

Die Entfernung des Eisens nahm Rose in derselben Weise wie Marignac vor.

Diese Art der Trennung vom Eisen ist aber sehr mit Materialverlust verbunden, da die Salzsäure auch Niob- bezw. Tantalsäure in beträchtlicher Menge mitlöst; bei der Marignac'schen Methode zur Erhaltung reiner Säuren gehen ebenfalls beträchtliche Mengen derselben verloren, da beim Kochen der Monosulfatschmelze mit Wasser niemals eine vollständige Fällung der beiden Säuren erzielt wird. Ausserdem halten beide Säuren beim Auswaschen sehr hartnäckig Eisen zurück, das Filtrieren geht, wie schon oben bemerkt, sehr schlecht, und das Auswaschen mit Wasser bewirkt eine fortwährende Trübung der durchlaufenden Flüssigkeit.

Hält man sich nun vor Augen, dass die Niederschläge äusserst schlecht abzunutschen sind, eine Schwierigkeit, die sich bei Verarbeitung grösserer Mengen noch bedeutend vermehrt, so ist es wohl begreiflich, wenn ich in erster Linie darnach trachtete, Reinigungsmethoden zu finden, die allen Ansprüchen genügten.

III. Neue Reinigungsmethoden der Säuren.

Vor allem suchte ich die Entfernung des Eisens aus der Niobsäure auf rationellere, möglichst quantitative Art zu bewerkstelligen.

Zu diesem Zweck musste ich natürlich zuerst Reaktionen aufsuchen, die durch ihre Verschiedenheit mit denen des Eisens eine Trennung von diesem ermöglichten.

Verhalten zu Natronlauge, Soda und Natriumbikarbonat.

Frisch gefällte Niobsäure, ebenso Tantalsäure lösen sich in Natronlauge leicht auf. Erstere jedoch wird durch viel überschüssige Lauge in Form von Natriumniobat zum Teil wieder ausgefällt.

Natriumkarbonat löst ebenfalls beide Säuren im frischgefällten Zustande leicht auf und behält sie auch bei grossem Ueberschuss vollkommen in Lösung. Tantalsäure wird schwerer gelöst als Niobsäure. Natriumbikarbonatlösung nimmt weder Niob- noch Tantalsäure auf.

Ammoniumkarbonat ist für beide Säuren kein Lösungsmittel.

Alle oben genannten Reagentien vermögen ihre lösliche Wirkung dann nicht mehr auszuüben, wenn die Säuren im Trockenschrank auf etwa 100^0 erwärmt worden waren, sie haben bereits dann an Lösbarkeit merklich eingebüsst, wenn sie längere Zeit — mehr als einige Stunden — ohne mit wässerigen Lösungen bedeckt zu sein, bei Zimmertemperatur gestanden waren.

Nach dem Gesagten ist es wohl begreiflich, dass geglühte Niob- oder Tantalsäure durch Kochen mit den oben genannten Alkalien überhaupt nicht angegriffen werden.

Es bietet schon bedeutende Schwierigkeiten, grössere Mengen der Erdsäuren von Eisen dadurch zu trennen, dass man die Fällung mit heisser Sodalösung auszieht, weil die Auflösung der Erdsäuren verhältnismässig langsam vor sich geht bezw. weil durch das vorhergehende Filtrieren und Auswaschen der eisenhaltigen Niederschläge soviel Zeit gebraucht wird, dass die Erdsäuren schon teilweise sehr schwer löslich geworden sind. Der Eisenhydroxydrückstand hält hartnäckig die Alkaliverbindungen der Erdsäuren zurück, und man erhält sehr grosse Flüssigkeitsmengen, wenn man ein einigermassen vollkommenes Auswaschen erreichen will.

Aus der alkalischen Lösung der Erdsäuren fällt man Niob und Tantal am vorteilhaftesten mit Essigsäure aus heisser Lösung; verwendet man dagegen eine Mineralsäure, so muss man nachträglich Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zufügen.

Eine weitere Methode zur Trennung von Eisen beruht auf dem verschiedenen Verhalten zur Oxalsäure, Weinsäure bezw. zu einem Gemisch der beiden Säuren.

Bekanntlich löst sich frisch gefälltes Eisenhydroxyd äusserst leicht in Oxal- oder Weinsäure. Aus der ersteren Lösung wird es von den gewöhnlichen Fällungsmitteln wie z. B. Ammoniak etc. bei nicht allzu bedeutendem Oxalsäureüberschuss vollständig wieder ausgefällt. Mit Weinsäure gelöst besitzt dagegen nur Schwefelammonium die Eigenschaft, die Verbindung zu zersetzen und das Eisen als Ferrosulfid zu fällen.

Frisch gefällte Niob- bezw. Tantalsäure besitzen nun ebenfalls die oben erwähnte Eigenschaft des Eisenhydroxyds. Aus Oxalsaurer Lösung allein durch die gewöhnlichen Reagentien fällbar, widersteht dagegen die entstandene Verbindung mit Weinsäure sogar dem Fällungsvermögen des Schwefelammons, aus oxalweinsaurer Lösung kann durch keines der bekannten Reagentien eine Fällung erzielt werden.

Es war also zu erwarten, dass aus Oxalweinsaurer Lösung durch Anwendung von Schwefelammonium eine glatte Trennung der beiden Säuren von Eisen erzielt werden könnte. Nach dieser Richtung hin angestellte Versuche ergaben die Bestätigung dieser Vermutung.

Es erwies sich dabei als vorteilhaft, in die erwärmte Ammoniakalische Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einzuleiten; das auf diese Weise erzeugte Ferrosulfid lässt sich bedeutend besser filtrieren als das mit Schwefelammonium direkt gefällte.

Bei Anwesenheit von wenig Eisen oder wenn die zu fällende Flüssigkeit zu warm ist, bleibt ein Teil des Ferrosulfids im Schwefelammonium mit grüner Farbe ge-

löst; ein Stehen über Nacht lässt auch diese gelösten Anteile völlig ausfällen.

Dampft man nun dies Niobsäure enthaltende Filtrat ein, so bilden sich bei genügender Konzentration schöne, stark seidenglänzende asbestartige Fasern, welche sich sowohl in Oxalsäure als auch in Wasser lösen. Es sind dies Doppelverbindungen von Niob- bezw. Tantalsäure mit Oxalsäure; beim Eindampfen einer Erdsäurelösung in Weinsäure bilden sich nie diese Fasern, löst man jedoch Niobsäure in Oxalsäure und gibt einige Tropfen Weinsäure hinzu (was schon genügt, um das Ausfallen der Erdsäure mit Schwefelammonium hintanzuhalten), so bilden sich beim Eindampfen wiederum die oben erwähnten Gebilde, wohl ein Beweis dafür, dass diese Fasern Verbindungen der Erdsäure mit Oxal- und nicht mit Weinsäure sind.

Beim Glühen dieser Doppelverbindungen hinterbleiben rein weisse Blättchen von Niob- bezw. Tantalsäure.

Nur auf diese Art hergestellte Erdsäuren können in Form von Blättchen erhalten werden.

Die so gereinigten Säuren sind eisenfrei, sie wurden mit Monokaliumsulfat aufgeschlossen und die Lösung mit Rhodankalium geprüft, die Abwesenheit von Eisen ergab sich durch das Ausbleiben der Rotfärbung.

Da das ausgefällte Ferrosulfid frei von Niob- und Tantalsäure ist, so hat man auf Grund der beschriebenen Reaktion ein bequemes Mittel der quantitativen Trennung des Eisens von den Erdsäuren.

In ähnlicher Weise trennt bekanntlich Gooch*) das Eisen von Titan.

Doch hat auch diese Methode einige Nachteile, es ist zum Beispiel damit nicht möglich, auch Aluminium von den Säuren zu trennen und ausserdem bietet die Zerstörung der Oxal- und Weinsäure manche Unannehmlichkeiten. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat bringt einen weiteren lästigen Bestandteil mit sich, und das Eindampfen und Verglühen der Rückstände ist nur schwierig ohne Verlust

*) Zeitschrift f. analyt. Ch. 26, 242 (1887).

durchführbar und nötigt zu einer neuen Aufschliessung des Rückstandes, soferne Niob und Tantal gleichzeitig vorhanden sind.

Kommt es jedoch nur auf eine quantitative Entfernung des Eisens an, so bewährt sich diese Methode aufs Beste.

Obwohl die Erdsäuren in vielen Reaktionen dem Eisen in analytischer Hinsicht ähneln, zeigen sie auch mit dem Titan sehr viel Uebereinstimmung.

Wie bekannt ist die empfindlichste Reaktion auf Titan die mit Wasserstoffsuperoxyd. Man löst die betreffende Titanverbindung in Schwefelsäure, setzt Wasserstoffsuperoxyd zu und überzeugt sich durch die eventuell auftretende Rot- oder Gelbfärbung vom Vorhandensein des Elementes. Die Lösbarkeit der gefällten Titansäure in Schwefelsäure wird bedeutend grösser, wenn man gleichzeitig Perhydrol zusetzt; der günstige Einfluss desselben macht sich auch sehr bemerkbar beim Lösen geglühter Titansäure.

Nun haben die beiden Erdsäuren in gefälltem oder getrocknetem, jedoch nicht geglühtem Zustande ebenfalls die Eigenschaft, sich leicht in wasserstoffsuperoxydhaltigen Säuren zu lösen; Niobsäure löst sich sogar leichter als Titansäure, Tantalsäure wiederum schwerer als letztere.

Diese Lösungen des Niobs und Tantals sind zum Unterschied von der Pertitansäurelösung farblos; sie enthalten jedenfalls auch höhere Oxydationsstufen dieser Elemente, denn es wäre sonst nicht erklärlich, dass eine wasserstoffsuperoxydhaltige Lösung in Alkalien, Säuren etc. durch keines der Fällungsmittel niedergeschlagen wird, welches bei Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd die Niob- und Tantalsäure sofort ausfällt. Das Wasserstoffsuperoxyd hat sogar die Eigenschaft, die Erdsäuren, welche mit irgend einem Fällungsmittel abgeschieden wurden, sehr rasch und vollständig in Lösung zu bringen, wenn gleichzeitig Ammoniak, Natriumhydroxyd, Soda, Chlorammonium, Natriumphosphat oder irgend eine Säure zugegen ist. Die Lösefähigkeit ist bei der Niobsäure am grössten, etwas weniger gut bei der Titansäure, die Tantalsäure folgt an letzter

Stelle, jedoch ist die Löslichkeit noch immer eine sehr grosse. Aus diesen Lösungen sind die Säuren erst dann wieder fällbar, wenn das Wasserstoffsuperoxyd zerstört ist, sei es durch Kochen oder mit Hülfe eines Reduktionsmittels.

Auf diese Eigenschaften nun gründet sich eine quantitative Trennung der Niob- und Tantalsäure von allen anderen Elementen. Diese Trennung geschieht folgendermassen:

Die z. B. mit Monokaliumsulfat hergestellte Schmelze der unreinen Tantal- oder Niobsäure wird mit heissem Wasser ausgekocht. In dieser Flüssigkeit sind nun als Niederschläge enthalten: Tantal- bezw. Niobsäure, eventuell Zinnsäure, Bleisulfat, Barium- und Strontiumsulfat und, wenn in grösserer Menge vorhanden, auch Calciumsulfat; die Fällung ist jedoch keine vollständige, denn die Lösung enthält einen nicht unbeträchtlichen Teil der oben genannten Erdsäuren, ferner die löslichen Sulfate der anderen Elemente.

Zu der stark sauren Flüssigkeit (wenn durch zu langes Schmelzen das gesamte Schwefeltrioxyd sich verflüchtigt hat, ist es notwendig, mit Schwefelsäure stark anzusäuern) gibt man nun schweflige Säure, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht, und erwärmt.

Es fällt auf diese Art Niob- und Tantalsäure quantitativ aus, frei von Eisen, Mangan etc.

Als Beweis der quantitativen Fällbarkeit der beiden Säuren dienen folgende Zahlen:

Niobsäure

Angewendet:	0,1847 gr	Nb_2O_5
Gefunden:	0,1849 „	„
Angewendet:	0,0359 gr	Nb_2O_5
Gefunden:	0,0357 „	„

Tantalsäure

Angewendet:	0,2030 gr	Ta_2O_5
Gefunden:	0,2033 „	„
Angewendet:	0,0875 gr	Ta_2O_5
Gefunden:	0,0873 „	„

Für praktiche Zwecke kommt die Trennung der Niob- und Tantalsäure von Titan, Eisen, Mangan, Blei und Zinn fast einzig und allein in Betracht.

Ueber die Trennung von Titansäure soll an späterer Stelle berichtet werden. Zunächst mögen Versuche angeführt werden, welche mit Lösungen von Niob und Tantal ausgeführt wurden, denen man von den genannten Elementen grössere Mengen zusetzte, um die Genauigkeit der Abscheidung von den letzteren zu erproben.

Uebrigens werden wir bei der Untersuchung einiger Mineralien darauf noch näher eingehen.

Beispielsweise wurden geglühte Niob- und Tantalsäure mit Eisenoxyd in wechselnden Mengen gemischt und mit Monokalium-Sulfat aufgeschlossen. Die wässerige Aufschwemmung der Schmelze wurde sodann mit schwefliger Säure versetzt und gekocht. Die gefällten Erdsäuren wurden alsdann filtriert, mit heisser schweflige Säure enthaltender Schwefelsäure ausgewaschen und eine Probe des Niederschlages mit Salzsäure ausgekocht, die dadurch erhaltene Lösung war völlig eisenfrei. Zur Prüfung auf Mangan wurde in analoger Weise verfahren und der erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd gekocht, der geringste Mangangehalt hätte sich durch eine rötliche Färbung angezeigt — ihre Abwesenheit bewies die Reinheit der Säuren in Bezug auf Mangan.

Ausserdem wurde ein Teil der durch Fällung mit schwefliger Säure enthaltenen Erdsäure mit Schwefelammonium behandelt, wobei sich wiederum die geringsten Spuren von Eisen und Mangan durch eine Farbenänderung des Niederschlages hätten verraten müssen.

Enthalten die Erdsäuren Elemente, welche unlösliche Sulfate bilden, so befinden sich dieselben im Niederschlag, also bei den Erdsäuren. Um sie zu trennen, hat man nur nötig, die Erdsäuren vermittels warmer Schwefelsäure + Wasserstoffsuperoxyd herauszulösen — ein Zusatz von Alkohol, um Bleisulfat quantitativ abzuscheiden, — ist ohne

jeden Einfluss auf die Löslichkeit der Erdsäuren in obiger Säuremischung.

Was die Trennung der Erdsäuren vom Zinn, mit dem sie stets vergesellschaftet sind, anbetrifft, so lässt sich dasselbe auf folgende Art davon trennen: .

Nachdem die Erdsäuren mit Monokaliumsulfat geschmolzen sind und die Schmelze mit Wasser ausgezogen ist, wird die Lösung mit schwefliger Säure gekocht, wie oben beschrieben wurde. Kocht man nun damit längere Zeit — vielleicht eine halbe Stunde lang, — so wird das Zinn als Metazinnsäure mit den Erdsäuren völlig gefällt. Man entfernt sie sodann mittelst warmen Schwefelammoniums, wäscht gut aus und sieht gleichzeitig an der Farbe der zurückbleibenden Erdsäuren, ob sie Blei enthalten.

Es ist also leicht ersichtlich, dass auch die Trennung von Zinn keine Schwierigkeiten bietet.

Bei der Fällung der Säuren aus sauren Lösungen mit schwefliger Säure ist folgendes zu beachten:

Am Vorteilhaftesten arbeitet man mit schwefelsaurer Lösung. Salzsäure hat den Nachteil, dass mit Wasserstoffsuperoxyd Chlor entwickelt wird, Salpetersäure erfordert natürlich sehr bedeutende Mengen schwefliger Säure, und Essigsäure wiederum besitzt bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd nicht die lösende Kraft der Schwefelsäure.

Die Menge der zuzugebenden schwefligen Säure richtet sich nach dem Aussehen des Niederschlages; sobald derselbe sich zusammenballt und flockig wird, kann man von weiterem Zusatz des Fällungsmittels absehen, alsdann ist die Fällung quantitativ. Wurde dagegen mit dem Zusatz der schwefligen Säure schon aufgehört, bevor ein Zusammenballen des Niederschlages eintrat, so ist die Fällung nicht quantitativ, der Niederschlag kann unter gar keinen Umständen quantitativ filtriert werden, er geht immer trüb und äusserst schlecht durchs Filter.

Es ist ein untrügliches Zeichen der quantitativen Ausfällung der Erdsäuren, wenn der Niederschlag ein flockiges Aussehen annimmt, das Bestreben zeigt, sich rasch

zu Boden zu setzen, und die überstehende Flüssigkeit völlig klar ist.

Man gibt also in die erwärmte Flüssigkeit unter Umrühren tropfenweise schweflige Säure, bis der Niederschlag sich zu Boden setzen will; man erhitze die Flüssigkeit nicht zum Kochen, sondern höchstens bis zum Siedepunkt, weil der Niederschlag sich viel schneller zu Boden setzt, wenn die Flüssigkeit nicht ins Wallen geriet.

Der durch schweflige Säure erzeugte Erdsäurenieder-schlag ist von ziemlich dichter Beschaffenheit; ammoniakalisch gefällte Säuren treten in Form grosser weisser Flocken auf, an welchen Gasblasen leicht haften bleiben und dadurch ein Absetzen des Niederschlages verzögern. In diesem Falle ist es empfehlenswert, die Flüssigkeit kurz aufzukochen.

Diese Methode hat also den Vorzug, in kürzester Zeit eine Trennung der Erdsäuren von den anderen Elementen herbeizuführen, eine Methode, welche die bisherigen Trennungen von Rose und Marignac an Genauigkeit weit übertreffen.

Eine Ausnahmestellung nimmt allerdings das Titan ein. Es wird zwar für sich allein aus saurer Lösung durch schweflige Säure nicht gefällt, jedoch verhält es sich ganz anders, wenn gleichzeitig Niob oder Tantal vorhanden sind; dann wird Titan mit ausgefällt, besonders bei Zusatz von grösseren Mengen des Fällungsmittels und beim Kochen.

Wir wollen deshalb zunächst das Titan selbst etwas näher kennen lernen und dann nach Methoden suchen, um es von Niob und Tantal trennen zu können.

IV. Trennung der Niob- und Tantalsäure von Titan.

Die Trennung der beiden Säuren vom Titan ist nach Marignac eines der schwierigsten Kapitel der analytischen Chemie.

Marignac, der dieser Trennung sehr viel Aufmerksamkeit widmete, ohne allerdings zu befriedigenden Resultaten zu gelangen, erkannte, dass die Angaben Roses und Hermanns über eine Trennung der Säuren auf falscher Grundlage beruhten.

Rose glaubte nämlich eine Trennung der Niob- und Titansäure dadurch herbeiführen zu können, dass er die Bisulfatschmelze der beiden Säuren mit kaltem Wasser behandelte, während Hermann heisses Wasser dazu empfahl.

Durch meine Versuche ergab sich, dass mit Hülfe dieser Methode auch nicht annähernd eine Trennung durchführbar ist.

Die bis jetzt günstigste, von Marignac[7]) angegebene Trennungsmethode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit des Kaliumtitanfluorids und des Kaliumnioboxychlorids, doch ist, nach Angabe des Verfassers, diese Methode zu langwierig und für kleine Mengen unausführbar.

Pisani[8]) verwandelte die Säuren in die löslichen Fluoride, löste dieselben in Salzsäure, reduzierte die Lösung mit Zink und titrierte die reduzierte Lösung mit Kaliumpermanganat. Da die Titansäure zuerst reduziert wird, kann man, unter Beobachtung der vom Verfasser angegebenen Vorsichtsmassregeln, den Gehalt der Niobsäure an Titan feststellen.

Marignac stellt eine Tabelle auf zur Berechnung der in einem Gemisch der Erdsäuren vorhandenen Gesamtmenge Titans dadurch, dass er die Beziehungen festlegte, welche zwischen dem nicht gelösten Anteil und dem löslichen der Titansäure statthaben; er schliesst also von dem unlöslichen Rückstand auf die Gesamtmenge der Titansäure.

Während nämlich Titansäure allein beim Schmelzen mit Soda wasserunlösliches Metatitanat gibt, und Niobsäure für sich allein wasserlösliches Niobat, genügt bereits ein geringer Anteil an Niobsäure, um einen beträchlichen Teil des Titans (8%) in Lösung zu halten.

---

[7]) Marignac, Journ. f. prakt. Ch. 102, 448.
[8]) Pisani, Journ. f. prakt. Ch. 102, 448,

Osborn[9]) bestimmte Titansäure colorimetrisch neben Niob.

A. Knop[10]) trennt Niob und Titan auf folgende Weise:

Das Säuregemisch oder das fein gepulverte Mineral wird mit fein verteilter, aus Stärke hergestellter Kohle gemischt, mit Alkohol angefeuchtet, in Teigform in ein Platinschiffchen gebracht, hier fast bis zur Rotglut erhitzt und noch heiss im Chlorstrom behandelt. Es entweichen Titan- und Niobchlorid, die leicht von einander geschieden werden können, da ersteres viel leichter flüchtig als letzteres ist.

Hall und Smith[11]) versuchten ohne Erfolg Trennung der Titansäure von den anderen Erdsäuren; sie konnten die mangelhaften Ergebnisse Marignacs mit der Fluoridmethode nicht verbessern.

Aus diesem kurzen historischen Ueberblick erkennt man wohl ohne weiteres, dass die bisher bestehenden Verfahren zur Trennung des Titans von Niob und Tantal höchst mangelhafte sein mussten.

Ich wendete deshalb dieser Aufgabe ganz besondere Aufmerksamkeit zu.

Es wird in der analytischen Chemie wohl kaum ein Analogon zu finden sein, dass das eine Element das andere in seinen Reaktionen derart beeinträchtigt, wie es beim Titan und Niob der Fall ist. Das Tantal verschleiert die Reaktionen des Titans in nicht so starker Weise wie das Niob.

Man sollte erwarten, dass zwischen Elementen, die — trotz grosser Aehnlichkeiten — so viele durchaus verschiedene Reaktionen zeigen, eine Trennung sehr leicht möglich sein müsse, doch lehrt die Praxis das Gegenteil.

Ich will nun versuchen, an Hand der folgenden Beispiele das eben Gesagte zu bekräftigen.

---

[9]) Osborne, Berichte 1885, 721 (Referate).

[10]) Knop, Berichte 1887, 1347.

[11]) Hall und Smith, C. B. 1905, (Oktober/Dezember) 1161.

A. Trennungsversuche mit alkalischen Schmelzen.

1. Schmelzen mit Natriumkarbonat.

Die Untersuchungen von Marignac und von Wöhler über die Eigenschaft des Niobs im wässerigen Auszug einer Sodaschmelze einen beträchtlichen Anteil (8%) des Titans in gelöstem Zustande zu halten, konnte ich durch mehrfache Versuche bestätigen.

Durch diese Eigentümlichkeiten der beiden Elemente wurde ich auf den Gedanken gebracht, dass zwischen Niob und Titan irgendwelche chemische Verbindung während der Schmelzoperation entstehen würde, die aber nur in geringer Menge sich bildet, da vielleicht ein Gleichgewichtszustand eintritt.

Die Gründe hiefür sind folgende:

a) eine Sodaschmelze von Niobsäure löst sich klar in heissem Wasser auf; eine Titanschmelze mit Soda gibt mit heissem Wasser an dieses keine Spur Titan ab; giesst man nun die klare Niobatlösung zu dem Natriumnetatitanatrückstand, so geht dadurch, selbst nicht einmal beim Kochen, Titan in Spuren in Lösung.

b) eine alkalische Niobatlösung bleibt beim Ansäuern mit Phosphorsäure klar; giesst man dazu eine schwefelsaure Pertitanatlösung (mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten), so fällt die Niobsäure aus, während die gelbe Pertitanatlösung nicht verändert wird.

Schmilzt man aber ein Gemenge von Titan- und Niobsäure mit Soda, löst die Schmelze in Phosphorsäure und setzt sodann Schwefelsäure + Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so fällt keine Spur von Niobsäure aus, selbst nicht beim Erwärmen und auch nicht bei tagelangem Stehen.

Ich glaubte nun durch Zugabe einer oxydierenden Substanz zur Sodaschmelze die Bildung dieser Niobtitanverbindung verhindern zu können und versuchte deshalb:

2. Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Ich schmolz zuerst die Soda ein, gab dann das Gemisch der beiden Oxyde zu, die unter lebhafter Kohlensäureentwicklung von ihr aufgenommen wurden und setzte dann, als die Gasentwicklung nachgelassen hatte, einige Körnchen Salpeter zu.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit heissem Wasser behandelt, vom weissen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure + Wasserstoffsuperoxyd auf gelöstes Titan geprüft.

Tatsächlich erkannte ich, dass durch Zufügen des Salpeters die in Lösung gegangene Titanmenge gegenüber der Sodaschmelze ohne solchen Zusatz bedeutend zurückgegangen war, — das Filtrat zeigte nunmehr nur noch eine sehr schwache Gelbfärbung.

Da diese Aufschliessungsmethode meinen weiteren Untersuchungen von Wichtigkeit wurde, so möchte ich sie etwas näher beschreiben:

Man schmilzt zuerst die Soda im Platintiegel ein, bis sie zur klaren Flüssigkeit wurde und setzt nun die zu trennenden Säuren hinzu. Es ist dabei unerlässlich, sofort nach dem Zusatz derselben den Tiegel zu bedecken und das Gebläse einige Sekunden vom Tiegel zu entfernen, da andernfalls durch die lebhaft schäumende Schmelze bedeutende Anteile derselben fortgeschleudert werden.

Hat die Schmelze sich nach einigen Sekunden wieder beruhigt, so erhitze man aufs neue mit dem Gebläse und zwar am besten so, dass die Spitzen der Gebläseflamme die Ränder des Tiegeldeckels zum Rotglühen bringen, damit die daran haftenden Teile der Schmelze ins Fliessen kommen. Es wird so eine unvollkommene Aufschliessung vermieden.

Zur Aufschliessung für 0,3—0,4 gr Säuren genügt es, wenn der Tiegel bis zur Höhe eines Centimeters mit geschmolzenem Natriumkarbonat bedeckt ist,

Sind nun die Säuren von der Soda aufgelöst, was ungefähr in einer halben Minute der Fall ist, so nehme man

wieder das Gebläse weg, öffne den Deckel ein wenig und werfe je nach der Menge der vorhandenen Säuren einige Krystalle von Natronsalpeter (nicht Kalisalpeter), höchstens eine gute Messerspitze voll davon auf die Schmelze, bedecke sogleich wieder und erhitze mit der langen Gebläseflamme, sodass sie den Rand des Deckels berührt, etwa 8 bis 10 Sekunden, dass also noch unveränderter Salpeter vorhanden sein muss. Der ganze Prozess ist in einer bis eineinhalber Minute beendigt.

Man löse nun die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser heraus, was am einfachsten sich in der Weise bewerkstelligen lässt, dass man nach dem Erkalten in den Tiegel selbst Wasser bringt und mit einer kleinen Flamme anwärmt. Die Schmelze löst sich sehr schnell und man hat nur noch nötig, den Tiegelinhalt in ein Becherglas zu spülen. Auf diese Art erspart man sich grosse Flüssigkeitsmengen und viel Zeit.

Nach dem Abfiltrieren enthält, wie gesagt, das Filtrat nur mehr wenig Titan.

Leitet man nun in dieses Filtrat in der Kälte Schwefelwasserstoffgas ein, so bildet sich sofort ein grauweisser Niederschlag, der nach einiger Zeit voluminöser wird und alles noch gelöste Titan enthält, während die Flüssigkeit vollständig titanfrei sich erweist. Man hat also hier ein Mittel, um sowohl Niob- als auch Tantalsäure quantitativ von Titan zu trennen.

Niobat- und Tantalatlösungen, hergestellt durch Schmelzen von Niob- bezw. Tantalsäure mit Soda und Salpeter, erleiden beim Einleiten von Schwefelwasserstoff keinerlei Veränderungen, das heisst, sie geben keine Niederschläge, höchstens nehmen die Lösungen durch das gebildete Polysulfid eine gelbe Farbe an.

Niob- und Titansäure.

Angewendet:	0,1534 gr	Nb_2O_5
Angewendet:	0,0934 „	TiO_2
Gefunden:	0,1531 „	Nb_2O_5
Gefunden:	0,0930 „	TiO_2

Angewendet:	0,0874 gr	Nb_2O_5
Angewendet:	0,1261 „	TiO_2
Gefunden:	0,0871 „	Nb_2O_5
Gefunden:	0,1264 „	TiO_2

Tantal- und Titansäure.

Angewendet:	0,2353 gr	Ta_2O_5
Angewendet:	0,1231 „	TiO_2
Gefunden:	0,2349 „	Ta_2O_5
Gefunden:	0,1234 „	TiO_2

Die Filtrate waren stets titanfrei, sie gaben nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd eine ganz geringe Gelbfärbung, die quantitativ nicht mehr zu bestimmen war und übrigens auch von einem geringen Eisengehalt herrühren konnte.

Bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff sind folgende Regeln einzuhalten:

Man leite in der Kälte in die nicht zu konzentrierte Flüssigkeit solange Schwefelwasserstoff ein, bis der fast augenblicklich ausfallende Niederschlag nicht mehr stärker wird. Man lasse dann einige Zeit in der Kälte stehen, da der anfänglich schlecht filtrierende Niederschlag sich zu Boden setzt und gut filtrierbar wird. Das Auswaschen des Niederschlages muss mit Natriumpolysulfidlösung geschehen.

Die beiden Titanniederschläge — Metatitanat und Schwefelwasserstoffniederschlag — behandle man dann auf dem Filter mit warmer Schwefelsäure, der ungefähr 5 ccm 3%iges Wassersuperoxyd (aus Perhydrol zu bereiten!) zugesetzt sind, vereinige beide Lösungen, reduziere die Pertitansäure mit schwefliger Säure und fälle nun die Titansäure als $Ti(OH)_4$ mit Ammoniak.

Das Schwefelwasserstofffiltrat, das Niob- bezw. Titansäure enthält, koche man zum Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, säure mit Schwefelsäure an und prüfe mit Hydroperoxyd auf etwa noch vorhandenes Titan.

Hatte man lange genug Schwefelwasserstoff eingeleitet, so ist nie zu befürchten, dass noch Titan in Lösung ist.

Sollte dies trotzdem noch der Fall sein, so muss man die gefällten Säuren nochmals dem Trennungsverfahren unterwerfen.

Wurde das Filtrat frei von Titan befunden, (man überzeuge sich, ob eine geringe Gelbfärbung nicht von Eisen herrrühre!) so versetze man es mit schwefliger Säure, erwärme, lasse den ausfallenden Niederschlag absitzen und filtriere.

Ich möchte hier auf einige Punkte, welche bei der Veraschung der Titan-, Niob- und Tantalhydroxydniederschläge eingehalten werden müssen, aufmerksam machen:

Die Niederschläge der wasserhaltigen Säuren dürfen nur in vorher getrocknetem Zustande und möglichst vom Filter getrennt geglüht bezw. verascht werden, weil sonst leicht eine Reduktion stattfindet; eine Wiederoxydation einmal reduzierter Titan-, Niob- und Tantalsäure ist aber sehr schwierig und zeitraubend.

Diese reduzierten Oxyde sind von blauschwarzer bis tiefschwarzer Farbe, sie werden weder von Salpetersäure noch von Ammoniumnitrat in kurzer Zeit wieder zu den weissen Oxyden oxydiert. Mit Salpeter gelingt dies allerdings fast momentan, doch ist dieses Oxydationsmittel für die quantitative Analyse natürlich nicht geeignet, weil seine Entfernung zu grosse Schwierigkeiten macht und weil sich Alkalisalze der Erdsäuren bilden.

Es ist deshalb stets bei der Veraschung dieser Hydroxyde notwendig, das Filter im Trockenschrank gut zu trocknen, den Niederschlag so viel als möglich vom Filter zu entfernen, dieses für sich auf dem Porzellandeckel unter Zuhülfenahme von Ammoniumnitrat zu veraschen und es dann mit dem Inhalt des Tiegels zu vereinigen. Auf diese Art erhält man Niobsäure, die in der Hitze gelb ist und beim Erkalten noch einen gelben Stich besitzt; die Tantalsäure ist in der Hitze und in der Kälte weiss und die Titansäure in einen Fall dunkelgelb, im andern Falle schwach hellgelb.

Bemerken möchte ich noch, dass schon geringe Mengen Titansäure in der Tantalsäure daran zu erkennen sind,

dass letztere sich beim Glühen zitronengelb färbt und beim Erkalten nie rein weiss wird. Es besitzt also die Titansäure namentlich in der Hitze ein sehr starkes Färbevermögen.

Ich versuchte noch ein zweites Oxydationsmittel, nämlich Natriumsuperoxyd.

3. Schmelzen mit Natriumkarbonat und Natriumsuperoxyd.

Niob- und Tantalsäure geben, mit dieser Mischung geschmolzen im Wasser leicht lösliche Schmelzflüsse.

Titansäure schmilzt unter starkem Schäumen damit zu einer tiefroten Flüssigkeit, die nach dem Erkalten ein rein weisses Aussehen hat.

Mit Wasser gekocht, erhält man aus diesem Schmelzfluss einen starken Niederschlag von Natriumtitanat, doch ist das Filtrat stets titanhaltig. Beim Erkalten der Lösung bildet sich eine Trübung, die beim Abkühlen immer stärker wird. Abfiltriert ergibt sie mit Schwefelsäure + Wasserstoffsuperoxyd eine deutliche Gelbfärbung, besteht also aus Titan. Eine Prüfung des Filtrates auf Titan mit dem gleichen Reagens lässt jedoch darin immer noch Titan nachweisen.

4. Schmelzen mit Soda und Borax.

Schmilzt man Titansäure mit Soda und Borax und zwar im Verhältnis 2 Soda : 1 Borax, so hinterlässt die Schmelze beim Behandeln mit heissem Wasser alle Titansäure in Form eines weissen, pulverigen Niederschlags. Das Filtrat gibt keine Spur einer Gelbfärbung bei der Reaktion mit Schwefelsäure + Hydroperoxyd. Die Fällung ist also quantitativ.

Dagegen zeigen Niob- und Tantalsäure, mit diesen Materialien geschmolzen, ganz entgegengesetzte Eigenschaften. Die Niobschmelze löst sich leicht in heissem Wasser, die Tantalschmelze geradezu auffallend leicht in kaltem.

Es war also wohl hier die Meinung gerechtfertigt, ein Mittel zur quantitativen Trennung der Erdsäure vom Titan

gefunden zu haben, leider aber machte sich hier wieder der störende Einfluss der Niob- und Tantalsäure geltend und zwar in verstärktem Masse; die lösende Wirkung des Niobs in der Soda-Boraxschmelze ist nämlich so bedeutend, dass selbst bei Vorhandensein ziemlich grosser Mengen von Titansäure diese vollkommen in Lösung gehalten wird, und erst bei Anwesenheit eines ganz bedeutenden Ueberschusses der Titansäure kann ein Rückstand derselben beobachtet werden.

Schmilzt man nämlich ungefähr gleiche Mengen Niob- und Titansäure mit diesem Gemenge zusammen und behandelt diese Schmelze mit heissem Wasser, so erhält man eine klare Lösung, die alles Titan enthält, und kein noch so langes Kochen vermag die kleinste Trübung zu erzeugen.

Es genügen schon kleine Mengen Niobsäure, um viel Titansäure in Lösung zu halten; Tantalsäure übt diesen starken Einfluss nicht aus, immerhin hält auch sie Titansäure in Lösung.

Es scheint also die Zugabe von Borax eine bedeutende Vermehrung der lösenden Wirkung der Niobsäure auszuüben, entweder schon beim Schmelzprozess selbst oder beim Zusammenbringen desselben mit Wasser, vielleicht ist diese überraschende Wirkung auf die Anwesenheit der Borsäure zurückzuführen, die ja durch die hydrolytische Spaltung einer Boraxlösung entsteht.

Diese Schmelzmischung besitzt für Niob- und Tantalsäure ein sehr grosses Lösungsvermögen; eine Schmelze, die den Boden eines mittelgrossen Platintiegels in flüssigem Zustand ungefähr 2 cm hoch bedeckt, löst ohne jede Schwierigkeit in kürzester Zeit 25 gr Niobsäure aus.

Auch für Mineralien ist sie ein ausgezeichnetes Aufschliessungsmittel, z. B. für Rutil. In diesem Falle dürfte sie bei geeigneter Anordnung wahrscheinlich zu einer quantitativen Trennung von Titan und Aluminium führen, welche die sehr umständliche Essigsäuretrennung von Gooch entbehrlich machen könnte. Mit Salpeter gemischt, vermag sie sogar das ungemein schwierig aufschliessbare Zirkon-

oxyd aufzuschliessen, bezw. es in Salzsäure lösliche Formen überzuführen.

Ein Zusatz von Salpeter zu diesem Schmelzgemisch zeigt bei der Aufschliessung der Niob- und Titansäure nicht in gleicher Weise einen so günstigen Einfluss, wie dies bei Anwendung von Soda allein — also ohne Borax — der Fall ist.

Auch die Versuche mit

5. Borax

ohne Zusatz von Soda und Salpeter führten zu keinem Resultat.

Die Säuren bilden farblose Boraxgläser, die in kaltem Wssser äusserst schwer löslich sind, — für eine Trennung ist diese Schmelze nicht zu gebrauchen.

6. Schmelzen mit Cyankalium und Aetzkali.

Schmilzt man Niob- oder Tantalsäure mit Cyankalium und soviel Aetzkali, als zur Lösung der betreffenden Säure notwendig ist, so bildet sich im ersteren Falle eine in heissem Wasser sehr leicht, im letzteren Fall eine etwas schwerer lösliche Schmelze von Kaliumniobat bezw. Tantalat.

Titansäure gibt unter denselben Bedingungen völlig unlösliches Titanat.

Schmilzt man ein Gemenge beider Säuren, d. h. Niob- oder Tantalsäure mit Titansäure oder alle drei gleichzeitig mit Cyankalium und Aetzkali, so bleibt in fast allen Fällen das Titan vollständig unlöslich und selten ist es notwendig, die Säuren ein zweites Mal zu schmelzen, wo sie dann ganz titanfrei werden.

Diese Methode ist sehr einfach und schnell auszuführen; man muss dabei beachten, dass Aetzkali nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Fehlt Aetzkali, so bleiben die Erdsäuren grösstenteils ebenfalls ungelöst, ist zu viel davon vorhanden, so wird etwas Titan (nie viel) angegriffen, doch besitzt Aetzkali ein derart starkes Lösevermögen für Niob- und Tantalsäure, dass stets geringe Mengen des Alkalis genügen, um sie in Lösung zu bringen.

Ich halte das Verhältnis 6 Cyankali zu 1 Aetzkali bei ca. gleichen Mengen Erd- und Titansäure für das beste, steigt der Erdsäuregehalt und mit ihm die Menge des Aetzkalis, so muss auch mehr Cyankalium angewendet werden.

Die Ausführung des Verfahrens selbst ist sehr einfach:

Man schmilzt das Cyankalium unter sofortiger Zugabe des Aetzkalis (ersteres schmilzt dann schneller) im Silbertiegel zusammen. Die flüssige Schmelze sieht gewöhnlich etwas dunkel durch abgeschiedenen Kohlenstoff aus. Hat das Schäumen derselben aufgehört, so gebe man das Säuregemisch zu; die Schmelze braust auf und wird etwas schwerflüssiger. Man erhitze noch etwa eine halbe Minute, nehme dann die Flamme weg und lasse erkalten.

Die grauweisse Schmelze wird dann, am besten im Tiegel selbst, mit heissem Wasser übergossen; sie löst sich sehr leicht heraus und wird dann in ein Becherglas herübergespült. Man darf nicht übersehen, den Tiegel gut auszuspülen, da die Titansäure hartnäckig an seinen Wandungen festhaftet.

Alsdann verdünne man ungefähr um das gleiche Volumen mit heissem Wasser und koche einmal auf, da das Kaliumtantalat nicht so sehr leicht löslich ist (bei Kaliumniobat ist das Kochen unnötig).

Das grauweiss aussehende Metatitanat wird abfiltriert, mit Schwefelsäure + Waserstoffsuperoxyd gelöst, mit schwefliger Säure reduziert und mit Ammoniak gefällt.

Das Filtrat, welches das Kaliumniobat oder Tantalat enthält, säure man mit Salzsäure an und prüfe durch Wasserstoffsuperoxyd auf eventuellen Titangehalt. Bei Einhalten der Vorsichtsmassregeln zeigt sich nicht leicht noch eine geringe Titanfärbung (des öfteren tritt bei Eisengehalt des Cyankaliums eine täuschende Ferrisalzfärbung auf). Für gewöhnlich ist diese Titanfärbung so minimal, dass sie vernachlässigt werden kann.

Man kann aber auch, um ganz sicher zu gehen, die Erdsäuren mit schwefliger Säure fällen und die Schmelze wiederholen.

Was nun die Fällung des Niobats oder Tantalats anbetrifft, so verwende man in diesem Falle stets Salzsäure, um eventuell gelöstes Silber als Chlorsilber auszufällen, koche bis zur völligen Vertreibung der Blausäure und löse mit Wasserstoffsuperoxyd die gefällten Säuren auf. Das Chlorsilber kann dann abfiltriert werden.

Es ist unerlässlich, solange zu kochen, bis alle Blausäure verjagt ist, andernfalls wird die Fällung mangelhaft, da anscheinend die Anwesenheit von Blausäure sehr störend wirkt. Kleinere Mengen Erdsäure ergeben bei Anwesenheit von Blausäure anfänglich mit Ammoniak nur eine schwache Trübung und erst beim Stehen über Nacht findet man einen flockigen Niederschlag.

Niob- und Titansäure.

Angewendet:	0,1753 gr	TiO_2
Angewendet:	0,0671 „	Nb_2O_5
Gefunden:	0,1755 „	TiO_2
Gefunden:	0,0672 „	Nb_2O_5

Tantal- und Titansäure.

Angewendet:	0,0337 gr	TiO_2
Angewendet:	0,1418 „	Ta_2O_5
Gefunden:	0,0339 „	TiO_2
Gefunden:	0,1416 „	Ta_2O_5

Angewendet:	0,2780 gr	TiO_2
Angewendet:	0,0433 „	Ta_2O_5
Gefunden:	0,2785 „	TiO_2
Gefunden:	0,0431 „	Ta_2O_5

7. Schmelzen mit Soda und Natriumsulfit.

Schmilzt man Niob- oder Tantalsäure mit Soda und gibt nach und nach kleinere Portionen von Natriumsulfit hinzu, so erhält man weisse Schmelzprodukte, die in heissem Wasser löslich sind, während Titansäure ungelöst bleibt.

Schmilzt man aber ein Gemenge von Niob- oder Tantalsäure mit Titansäure mit obigem Gemisch und behandelt mit Wasser, so treten annähernd wieder die gleichen Er-

scheinungen auf, wie wir das im Falle der Sodaschmelze zu beobachten Gelegenheit hatten Es wird nämlich auch hier wieder ein Teil des Titan mit allem Niob- oder Tantal in Lösung behalten, jedoch sind die nicht ausgefällten Mengen der Titansäure wesentlich geringere als dies bei der Sodaschmelze der Fall ist.

Bei Verwendung von ca. 0,15 gr TiO_2 blieb im Filtrat eine Titanmenge zurück, die colorimetrisch nicht mehr zu erkennen war; durch Vergleichen dieser Lösung mit einer stark verdünnten Pertitansäurelösung von bekanntem Gehalt wurde sie zu 0,002 gr Ti im Liter erkannt, also ein recht geringer Titangehalt.

Durch Einleiten von Kohlensäure in diese alkalische Lösung entstand im Laufe einer halben Stunde eine geringe Menge eines weissen Niederschlages, die abfiltriert wurde. Sie zeigte deutlich die Schwefelsäure + Wasserstoffsuperoxydreaktion, während das Filtrat sich absolut frei von Titansäure erwies.

Es ist wohl zu erwarten, dass auch auf diese Weise Titan quantitativ von Niob und Tantal getrennt werden kann.

Versuche, diese alkalischen Schmelzen anstatt mit Wasser mit verdünntem Alkohol auszuziehen, ergaben die gleichen Resultate. Der Titangehalt der Lösung blieb derselbe, gleichviel ob Wasser oder Alkohol angewendet wurde. Der einzige Unterschied war der, dass bei Anwendung von 70%igem Alkohol, Soda und Niobat bezw. Tantalat unlöslich wurden und ausfielen.

Ich untersuchte nun die Einwirkung saurer Schmelze auf die Gemenge der Erdsäure mit Titansäure und will die dabei gewonnenen Resultate im Folgenden beschreiben:

B. Trennungsversuche mit sauren Schmelzen.

1. Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Verwendet wurde sowohl englische Schwefelsäure, also 66grädige, ferner rauchende Schwefelsäure und ausserdem

die sogenannte Aufschliessungsschwefelsäure, bestehend aus zwei Teilen Schwefelsäure und einem Teil Wasser.

Alle drei Arten verhielten sich völlig übereinstimmend:

Titansäure wird beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure glatt gelöst, die Lösung bleibt beim Eingiessen in jedes Quantum Wasser klar, erst bei eineinviertelstündigem Kochen beginnt die Lösung sich zu trüben.

Niobsäure löst sich ebenfalls in heisser konzentrierter Schwefelsäure, die Lösung bleibt beim Eingiessen in Wasser klar, trübt sich jedoch bei langem Stehen (über Nacht) und beim Kochen.

Tantalsäure löst sich nur wenig beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure und bleibt auch beim Eingiessen in Wasser trüb. Ein kleiner Teil bleibt jedoch auch beim Kochen in Lösung.

Kocht man ein Gemenge von Titan- und Niobsäure mit konzentrierter Schwefelsäure und giesst die Auflösung in Wasser, so bleibt die Flüssigkeit klar. Beim Stehen über Nacht bildet sich der erwähnte Niobsäureniederschlag, dessen Menge sich beim Kochen verstärkt.

Derselbe ist völlig frei von Titan, leider jedoch fällt die Niobsäure nicht quantitativ, denn ein geringer Anteil davon bleibt in Lösung; derselbe Uebelstand auch beim Tantal.

Es war auch ohne Erfolg, die Auflösung der Erdsäuren in konzentrierter Schwefelsäure in höchst gesättigte Lösungen von Natriumsulfat, Magnesiumsulfat oder Kaliumsulfat zu giessen — das Resultat wurde nicht gebessert, Niobsäure blieb zum Teil in Lösung.

Die schwefelsaure Nioblösung in konzentrierte Ammoniumsulfatlösung gegossen, blieb selbst bei achttägigem Stehen klar.

Eine schwefelsaure Titansäurelösung blieb auch beim Kochen mit 7%iger Essigsäure klar, selbst bei stundenlangem Kochen.

2. Schmelzen mit Monokaliumsulfat.

Meine Versuche mit diesem Salz ergaben eine Bestätigung der Angabe Warren's[12]), derzufolge die Bisulfatschmelze der Erdsäuren durch Behandeln mit kaltem Wasser nur eine höchst unvollkommene Trennung der drei Erdsäuren ergibt.

Behandelt man die Monokaliumsulfatschmelze der Titansäure mit kaltem Wasser unter Durchleiten von kalter Luft (zur Erzielung einer schnelleren Auflösung) so bleibt alle Titansäure in Lösung.

Unter denselben Umständen fallen Niob- und Tantalsäure aus, erstere jedoch recht unvollständig, letztere besser, aber auch nicht quantitativ, wie zahlreiche Versuche ergaben.

Behandelt man die Schmelze mit heissem Wasser, so fällt auch Titansäure heraus.

3. Schmelzen mit Mononatriumsulfat.

Diese Schmelzen zeigen dieselben Eigentümlichkeiten wie die mit Monokaliumsulfat; sie lösen sich aber mit Wasser leichter auf als jene.

4. Schmelzen mit Monoammoniumsulfat.

Es wurde hergestellt durch Zugabe von 4 gr konzentrierter Schwefelsäure zu 5 gr krystallisiertem Ammoniumsulfats.

Während die Schmelzen von Tantalsäuren mit Wasser gekocht, sofort quantitativ ausfielen, blieb die Titanschmelze auch während 2stündigen Kochens, wobei das verdampfte Wasser durch Nachfüllen zugesetzt wurde, klar und begann erst nachher eine starke Trübung zu zeigen.

Versuche, eine Trennung der Tantalsäure von der Titansäure auf diese Art herbeizuführen, scheiterten daran, dass diese Säure Titansäure mit niederriss.

Eine Wiederholung des Schmelzprozesses mit der bereits einmal gefällten Säure, d. h. jener, die Titansäure

bei der erstmaligen Trennung mitgerissen hat, ergab nur eine unwesentliche Verminderung des Titangehaltes.

Ich versuchte nun eine Trennung der Säuren herbeizuführen, indem ich nach dem Schmelzen mit Monokaliumsulfat eine Behandlung ihrer Lösung eintreten liess mit

5. Schwefliger Säure.

Schon an einer früheren Stelle wurde darauf hingewiesen, dass Niob- und Tantalsäure durch schweflige Säure aus stark saurer Lösung quantitativ gefällt werden.

Kocht man eine Pertitansäurelösung mit überschüssiger schwefliger Säure, d. h. entfärbt man dieselbe durch schweflige Säure und fügt dann einen Ueberschuss davon hinzu, so fällt auch bei noch so langem Kochen keine Titansäure aus.

Ich schmolz nun ein Gemisch der drei Säuren mit Monokaliumsulfat, zog die Schmelze mit heissem Wasser aus und löste den entstandenen Niederschlag durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd auf. Nunmehr wurde schweflige Säure bis zur Entfärbung, dann noch ein mässiger Ueberschuss zugegeben und gekocht.

Der entstandene weisse flockige Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und mit Schwefelsäure + Hydroperoxyd geprüft. Er zeigte eine äusserst starke Titanfärbung. Das Filtrat dagegen, welches Titan vermöge seiner Eigenschaft mit schwefliger Säure nicht auszufallen, enthalten sollte, zeigte sich völlig frei von Titan.

Es wurde also durch das Ausfallen der Erdsäuren alles Titan mitgerissen und selbst bei ziemlich grossem Titanüberschuss war die Wirkung der Erdsäure die gleiche.

Durch Veränderung der Versuchsbedingungen sollte nunmehr versucht werden, zu einem günstigeren Resultate zu gelangen.

Ich gab zu der Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden heissen Lösung tropfenweise schweflige Säure, bis eben Entfärbung eintrat, fügte noch einen einzigen Tropfen schweflige Säure hinzu (der Erdsäure-Niederschlag fällt sogleich aus), gab zur heissen Lösung ungefähr ein gleiches

Volumen kalten Wassers — um die Temperatur der Flüssigkeit zu erniedrigen — und filtrierte sofort durch ein möglichst grosses Filter. Der Niederschlag wurde mit kalter verdünnter schwefliger Säure so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Wasserstoffsuperoxyd keine Gelbfärbung mehr auftreten liess

Der Niederschlag zeigte mit Schwefelsäure + Wasserstoffsuperoxyd behandelt noch eine bedeutende Gelbfärbung, das Filtrat ebenfalls, jedoch in stärkerem Masse als der Niederschlag.

Der nunmehr in Lösung befindliche Niederschlag wurde nochmals auf die oben angegebene Art gefällt und so gelang es nach fünfmaliger Wiederholung der Auflösung und Fällung einen fast völlig titanfreien Niob- bezw. Tantalsäureniederschlag zu erhalten — wenn die Titansäuremenge von vornherein nicht allzu gross war.

War sehr viel überschüssige Titansäure vorhanden, so behielt die betreffende Erdsäure, wenn auch nur sehr wenig, aber doch mit der Schwefelsäure + Wasserstoffsuperoxydreaktion deutlich nachweisbare Titansäure zurück.

Angewendet:	0,1935	gr	Nb_2O_5
Angewendet:	0,0849	„	TiO_2
Gefunden:	0,1937	„	Nb_2O_5
Gefunden:	0,0846	„	TiO_2

Angewendet:	0,0937	gr	Ta_2O_5
Angewendet:	0,1420	„	TiO_2
Gefunden:	0,0940	„	Ta_2O_5
Gefunden:	0,1402	„	TiO_2

Versetzt man eine kalte Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Lösung der drei Säuren mit überschüssiger schwefliger Säure und lässt über Nacht stehen, so bildet sich ein starker weisser Niederschlag, der Titanfrei ist, während die Lösung als stark Titanhaltig sich erweist.

Es ist vielleicht möglich, auf diese Weise eine für alle Fälle befriedigende Trennung zu erzielen.

Gegenwart von Phosphorsäure verzögert die Fällung der Erdsäuren durch schweflige Säure und reichert den Niederschlag an Titansäure an.

6. Hydroxylamin.

Hydroxylamin reduziert eine heisse Pertitansäurelösung ebenfalls ohne sie zu fällen.

Eine Perniobsäurelösung fällt es beim Kochen, jedoch nicht quantitativ.

7. Schwefelwasserstoff.

Es wurde ausserdem noch beobachtet, dass aus schwefelsaurer Lösung in der Kälte Schwefelwasserstoff beide Erdsäuren gemengt mit Schwefel ausfällt, während Titan in Lösung bleibt.

Ich werde darauf an späterer Stelle noch zurückkommen.

Ich komme nun zur Beschreibung der Versuche, welche angestellt wurden zur:

C. Trennung der Erdsäuren von einander.

Vor allem möchte ich anführen, wie man bisher nach der Methode von Marignac und Rose die Säuren trennte.

Nach Marignac.

Das auf irgendwelche Art erhaltene Gemenge von Niob- und Tantaloxyd wird in Flusssäure gelöst, zu der kochenden flusssauren Lösung auf je 4 Teile des Oxydes 1 Teil saures Kaliumfluorid gegeben und so weit konzentriert, dass 1 gr des Oxydes in 7 ccm der Lösung enthalten ist.

Beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln von Kaliumtantalfluorid aus, welche man mit Wasser wäscht, bis das Waschwasser auch nach 2stündigem Stehen mit Galläpfeltinktur nicht mehr orangerot, sondern rein schwefelgelb gefällt wird.

Aus der Mutterlauge und dem Waschwasser erhält man beim Eindampfen noch mehr von dem Salze, dem sich zuletzt Blätter des Niobsalzes beimischen. Bei weiterem Eindampfen erhält man dann die Niobsalzkrystalle.

Nach Rose.

Rose schmilzt die gereinigten Oxyde mit Kaliumfluorid, digeriert die Masse mit viel Wasser und kocht sie unter Zusatz von etwas Flusssäure. Beim Erkalten krystallisiert aus tantalreichen Verbindungen schon ein grosser Teil des Kaliumtantalfluorides aus; man filtriert dann auf zwei Drittel ein, lässt 24 Stunden in der Kälte stehen und erhält so den Rest des Salzes. Selten ist ein dreimaliges Eindampfen des Filtrates erforderlich.

Die Niobhaltige Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand geglüht; mit Wasser ausgewaschen und wieder geglüht, wobei Niobpentoxyd zurückbleibt, das noch titanhaltig ist.

Um das Titan zu bestimmen, löst man eine andere Menge des Fluordoppelsalzes in Salzsäure und erwärmt mit Zink, um die Titanverbindung zu reduzieren und bestimmt ihre Menge dann volumetrisch mit Kaliumpermanganat.

Man erkennt sofort, dass nach beiden Methoden eine genaue quantitative Trennung nicht gut zu erzielen sein dürfte.

Da das Arbeiten mit Flusssäure an und für sich nicht angenehm ist, versuchte ich, Methoden zu finden, welche diese Säure zu umgehen gestatten.

1. Trennungsversuche mit Oxalsäure.

Frisch gefällte Niobsäure löst sich leicht in warmer Oxalsäure auf, frisch gefällte Tantalsäure schwerer, noch grösser ist der Unterschied, wenn beide Säuren bereits einige Zeit gefällt sind. Dann löst sich Tantalsäure bedeutend schwerer als Niobsäure auf.

Kocht man Oxalsäurelösung mit gefällter Niobsäure, so löst sich die letztere nie ganz auf; lässt man die heisse

Flüssigkeit einige Zeit stehen, so entsteht mit einem Male eine klare Lösung, wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 60° gesunken ist.

Ich versuchte nun durch Verdünnung der Oxalsäure die Löslichkeit für Tantalsäure so herabzudrücken, dass nur noch Niobsäure gelöst wurde; es gelang mir dies jedoch nicht, denn selbst $\frac{n}{80}$ Oxalsäure löste noch nachweisbare Mengen Tantalsäure auf, und noch verdünntere Oxalsäurelösungen vermögen dann auch Niobsäure nicht mehr gut zu lösen.

2. Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd.

Auch diese Versuche erwiesen sich als nicht aussichtsreich.

Eine 2%ige Wasserstoffsuperoxydhaltige Essigsäure löst fast ebenso viel Tantalsäure als Niob und bei Verminderung der Acidität war eine Abnahme der Löslichkeit einer der beiden Erdsäuren nicht zu bemerken.

3. Schmelzen mit Monoammoniumsulfat.

Die Löslichkeitsverhältnisse beim Schmelzen mit diesem Salz sind schon früher erwähnt worden.

Leider lässt sich auch hier eine quantitative Trennung nicht herbeiführen, denn ein Teil des Tantaloxydes bleibt gelöst wie die Analysen ergaben.

Angewendet: 0,1735 gr Ta_2O_5 Gefunden: 0,1652 „ Ta_2O_5	—	0,0083 gr Ta_2O_5
Angewendet: 0,3271 gr Ta_2O_5 Gefunden: 0,3173 „ Ta_2O_5	—	0,0098 gr Ta_2O_5

4. Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Schmilzt man Niobsäure mit Soda und Salpeter unter Einhaltung der bei Titan angegebenen Vorsichtsmassregeln, so erhält man eine weisse Schmelze, die sich leicht in

heissem Wasser löst. Leitet man in diese Lösung Kohlensäure ein, so bleibt sie selbst nach stundenlangem Einleiten klar.

Eine ebenso bereitete Tantalschmelze ist in heissem Wasser viel schwerer löslich; es restiert ein starker krystallinischer Rückstand, der sich erst bei Zugabe von mehr Wasser und Kochen der Flüssigkeit löst.

Man hat also bereits hier ein Mittel, den grösseren Teil des Tantals von Niob zu trennen.

Leitet man nun in die Tantallösung Kohlensäure ein, so erhält man nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag, der alles Tantal enthält; die überstehende Flüssigkeit zeigt sich frei von Tantal.

Man hat folgendermassen vorzugehen:

Es ist notwendig, um eine quantitative Abscheidung zu erlangen, nie zu viel Soda zu nehmen, nur so viel als gerade notwendig ist, die Schmelze dünnflüssig zu erhalten. Die Salpeterzugabe richtet sich nach der Menge der angewandten Substanz, für quantitative Analysen nie mehr als eine Messerspitze voll. Man hat alsdann auch den Vorteil, dass durch den Schmelzprozess nur eine kaum merkbare Menge von Platin in Lösung geht.

Das Salpeter darf nie völlig in Nitrit übergeführt werden, da sonst die Fällung versagt. In diesem Falle bilden sich noch während des Schmelzens rasch erstarrende gelbe Krusten, die ganze Masse erstarrt bald zu einem gelben strahlig krystallinischen Kuchen und ist für eine Trennung nicht geeignet.

Die Schmelze löse man mit warmem Wasser heraus, so, dass der liegende Tiegel gerade mit Wasser bedeckt ist; man erwärme etwas und filtriere von nicht gelöstem Natriumtantalat ab, welches man mit warmer Natriumbikarbonatlösung auswasche, in wasserstoffsuperoxydhaltiger Schwefelsäure löse und mit schwefliger Säure als $Ta(OH)_5$ fälle.

In das Filtrat, welches alles Niob als Niobat und den Rest des Tantals enthält, leitet man nun, nachdem es völlig erkaltet ist, einen regelmässigen Strom von Kohlensäure.

Nach genau 50 Minuten beginnt stets die erste Flockenbildung, die nach einigen Minuten zunimmt und nach einer halben Stunde gewöhnlich beendet ist. Man koche nun kurz auf und lasse den Niederschlag über Nacht absitzen; er ist dann ohne weiteres leicht filtrierbar und wird wie oben weiter behandelt.

Diese Trennung hängt sehr von der angewendeten Temperatur beim Schmelzen der Menge der benutzten Soda, dem Wasserquantum, der Temperatur der Lösung u. s. w. ab und erst nach langer Zeit gelang es mir, gute Resultate zu erhalten. Trotzdem ist es mir auch später noch einige Male vorgekommen, dass weniger genaue Resultate erhalten wurden. Es ist vielleicht möglich, dass ein Zusatz von Ammoniak oder Natriumbikarbonat stets ein günstiges Resultat erzielen lässt Man darf nie in der Wärme Kohlensäure einleiten. Unter diesen Umständen fällt nur ungefähr die Hälfte der Tantalsäure aus.

Angewendet: 0,0937 gr Ta_2O_5
Gefunden: 0,0516 „ Ta_2O_5

Auch bei Anwendung von zu viel Soda erhält man zu niedere Resultate; es fällt dann die Tantalsäure auch nicht weiss, sondern in Form eines gelben gelatinösen Niederschlages.

Angewendet: 0,1891 gr Ta_2O_5
Gefunden: 0,1532 „ Ta_2O_5

Angewendet: 0,1098 gr Ta_2O_5
Gefunden: 0,1021 „ Ta_2O_5

Wie schon oben gesagt, gelang es mir erst in der letzten Zeit und bei Anwendung der eben erwähnten Vorsichtsmassregeln, gute Resultate zu finden:

Angewendet: 0,0715 gr Nb_2O_5
Angewendet: 0,1763 „ Ta_2O_5
Gefunden: 0,0721 „ Nb_2O_5
Gefunden: 0,1760 „ Ta_2O_5

Angewendet:	0,2364 gr	Nb_2O_5
Angewendet:	0,0912 „	Ta_2O_5
Gefunden:	0,2367 „	Nb_2O_5
Gefunden:	0,0909 „	Ta_2O_5

Angewendet:	0,1699 gr	Nb_2O_5
Angewendet:	0,1498 „	Ta_2O_5
Gefunden:	0,1695 „	Nb_2O_5
Gefunden:	0,1499 „	Ta_2O_5

Bei der Analyse von Tantaliten leistete diese Methode sehr gute Dienste; ich bin sicher, dass sie bei näherer gründlicherer Untersuchung überraschend gut arbeiten wird.

Aus einer durch Schmelzen von Niob- bezw. Tantalsäure mit Soda und Salpeter erhaltenen Lösung krystallisierten nach mehrwöchentlichem Stehen kleine Krystalle aus.

Die der Nioblösung waren dem freien Auge als kleine Stäbchen erkennbar, unter dem Mikroskop zeigten sie sich in Form einheitlicher durchsichtiger Krystalle von rhombischem Habitus, bestehend aus dem Prisma, von beiden Seiten begrenzt von 2 Domen.

Die Krystalle waren von gelber Farbe, in Wasser sehr schwer löslich; beim Kochen mit Alkohol wurden sie farblos, während sie durch Wasser nicht verändert wurden. Ihre Lösung färbte weder Lackmus noch Curcumapapier. Nach längerem Aufbewahren verwitterten sie und wurden undurchsichtig, behielten jedoch ihre Krystallform bei.

Die Tantalatkrystalle waren ebenfalls sehr klein, dagegen farblos und hexagonal. Sie lösten sich sehr leicht in heissem Wasser und gaben mit Lackmus eine deutliche Blaufärbung; Curcumapapier wurde stark gebräunt. Leider war die Menge der Krystalle zu gering, als dass sie quantitativ untersucht werden konnte; durch Konzentration der betreffenden Lösungen konnten sie nicht wieder erhalten werden, da dieselben sich bei längerem Eindampfen zersetzten und Niederschläge von Niob- bezw. Tantalsäure gaben.

D. Analysen von Erdsäurehaltigen Mineralien.

In Folgendem möchte ich noch einige Analysen von Tantaliten anfügen. Es standen mir Tantalite australischen und amerikanischen Ursprungs zur Verfügung.

Die qualitative Analyse ergab bei allen Mineralien fast dieselben Bestandteile, nämlich Tantal, Niob, Titan, Zinn, Mangan, Eisen, Aluminium und Calcium. Kieselsäure und Wolfram konnten nicht nachgewiesen werden.

Die quantitative Analyse wurde in folgender Weise bewerkstelligt:

Eine abgewogene Menge des fein pulverisierten Materials wurde in schmelzendes Monokaliumsulfat gegeben und solange erhitzt, bis ein gleichmässiger Fluss ohne dunkle Schlieren entstanden war.

Nach dem Erkalten der Schmelze wurde sie mit heissem schwefelsäurehaltigem Wasser ausgelaugt und zur kochenden Lösung schweflige Säure in mässiger Menge — 20 bis 30 ccm — hinzugesetzt. Die Menge der zuzusetzenden schwefligen Säure bemisst sich nach dem Aussehen des entstehenden Niederschlages; man muss so viel von ihr zufügen, bis der Niederschlag sein milchiges Aussehen verloren hat und in eine flockige Masse übergegangen ist.

Die mit dem Fällungsmittel versetzte Flüssigkeit ist vorteilhaft ungefähr 20 bis 30 Minuten in kochendem Zustand zu erhalten. Unter solchen Umständen fällt nämlich alles vorhandene Zinn in Form von Metazinnsäure mit den Erdsäuren aus. Man filtriere nun ab und wasche den Niederschlag mit heisser schweflige Säure enthaltender Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaktion aus.

Das Filtrat, das nun die übrigen Elemente ausser Tantal, Niob, Titan und Zinn enthält, wird nach dem bekannten Verfahren der quantitativen Analyse verarbeitet.

Es empfiehlt sich, in das saure Filtrat Schwefelwasserstoff einzuleiten, um sich zu versichern, ob auch alles Zinn ausgefallen ist. Sollte sich noch eine geringe Menge eines Zinniederschlages ergeben, so vereinige man ihn mit der

später zu erhaltenden Schwefelammoniumlösung des anderen und trenne alsdann Mangan und Eisen etc. wie gewöhnlich.

Nunmehr übergiesse man den ausgewaschenen und mit etwas Ammoniak neutralisierten Erdsäureniederschlag mit heissem gelben Schwefelammonium zur Lösung der Metazinnsäure. Da diese etwas schwieriger als die andern Zinnverbindungen in Stannisulfid übergeht, empfiehlt es sich, den Trichter mit einem Stückchen schwarzen Gummischlauchs und einem Quetschhahn zu verschliessen, um das Schwefelammonium einige Zeit auf den Niederschlag einwirken lassen zu können.

Alsdann lasse man die Flüssigkeit ablaufen und wasche mit warmem Schwefelammonium einige Male nach. Man übersehe nicht, zur Auflösung der Metazinnsäure gelbes Schwefelammonium zu nehmen, da sie sich im farblosen nahezu gar nicht löst.

Den von Zinn befreiten Niederschlag verasche man nun in einen Platintiegel und schmelze ihn mit Soda und Salpeter in der früher angegebenen Weise, wobei man zu beachten hat, dass auf keinen Fall ein Ueberschuss der Soda oder Salpeters angewandt wird.

Es genügt etwa die doppelte Menge an Soda zu verwenden und mit dem später zuzusetzenden Salpeter recht sparsam umzugehen.

Nach Herauslösen der Schmelze mit heissem Wasser koche man die Flüssigkeit einige Zeit, um sicher sein zu können, dass alles Tantalat in Lösung gegangen ist. Man filtriere alsdann von unlöslichem Titanrückstand ab und prüfe einige Tropfen des Filtrates mit dem bekannten Reagens auf Anwesenheit von Titan in demselben.

Bei geringem Titangehalt des Minerals (3 bis 5 %) erweist sich das Filtrat als vollkommen Titanfrei; man kann dann sofort Kohlensäure zur Fällung des Tantals einleiten und nach dem bereits Gesagten verfahren. Ist dagegen im Filtrat noch Titan anwesend, so muss man zuvor Schwefelwasserstoff einleiten und nach erfolgter Ausfällung des Titans von demselben abfiltrieren Man löse dann beide Titan-

niederschläge in Schwefelsäure + Wasserstoffsuperoxyd, vereinige beide Filtrate, reduziere die Pertitanatlösung mit schwefliger Säure und fälle das Titan mit Ammoniak.

Da aus der auf solche Weise gewonnenen Natriumsulfidhaltigen Tantal- und Nioblösung eingeleitetete Kohlensäure das Tantal nicht ausfällt, so ist es notwendig, zunächst das Natriumsulfid mit Schwefelsäure zu zerstören, die Erdsäure mit Ammoniak zu fällen und den erhaltenen Niederschlag nochmals einer Aufschliessung mit Soda und Salpeter zu unterwerfen; die Schmelze in Wasser zu lösen und nun Kohlensäure einzuleiten.

Diese Methode liefert recht genaue und gut übereinstimmende Werte. Sie hat den Vorteil, dass man damit rasch zum Ziele gelangt.

Die Resultate waren folgende:

Analysen von Tantalit I (australischen Ursprungs)

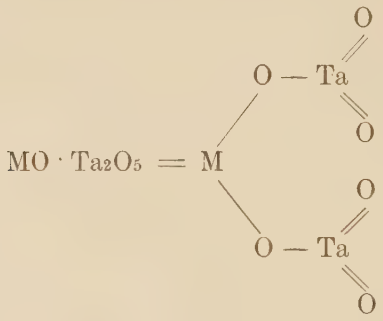
I. Analyse.		II. Analyse.	
Ta_2O_5	= 65,75%	Ta_2O_5	= 65,59%
Nb_2O_5	= 9,02%	Nb_2O_5	= 9,27%
TiO_2	= 6,12%	TiO_2	= 6,29%
SnO_2	= 0,12%	SnO_2	= 0,21%
MnO	= 4,88%	MnO	= 4,69%
FeO	= 12,52%	FeO	= 12,12%
CaO	= 1,32% [von Analyse II übernommen]	CaO	= 1,32%
	99,73%		99,49%

Mittel von den beiden Analysen:

Ta_2O_5	= 65,67%	= 0,1485	Säuren: 0,2676	1,02 : Verhältnis : 1
Nb_2O_5	= 9,15%	= 0,0405		
TiO_2	= 6,20%	= 0,0775		
SnO_2	= 0,17%	= 0,0011		
MnO	= 4,78%	= 0,0673	Basen: 0,2620	
FeO	= 12,32%	= 0,1711		
CaO	= 1,32%	= 0,0236		
	99,61%			

Dieser Tantalit enthält also auf 1 Mol. Basen 1 Mol. Säuren.

Die Formel dieses Minerals ist also:



Es dürfte jedenfalls ein Metatantalat des Eisens sein.

Analysen von Tantalit II

(amerikanischen Ursprungs)

Analyse I.		Analyse II.	
Ta_2O_5	= 49,85%	Ta_2O_5	= 49,29%
Nb_2O_5	= 20,27%	Nb_2O_5	= 19,97%
TiO_2	= 6,44%	TiO_2	= 6,63%
MnO	= 19,79%	MnO	= 19,94%
FeO	= 3,20%	FeO	= 3,01%
Al_2O_3	= 1,62%	Al_2O_3	= 1,67%
SnO_2	= 0,33%	SnO_2	= 0,41%
CaO	= 1,47% [von Analyse II übernommen]	CaO	= 1,47%
	102,97%		102,39%

Mittel von den beiden Analysen:

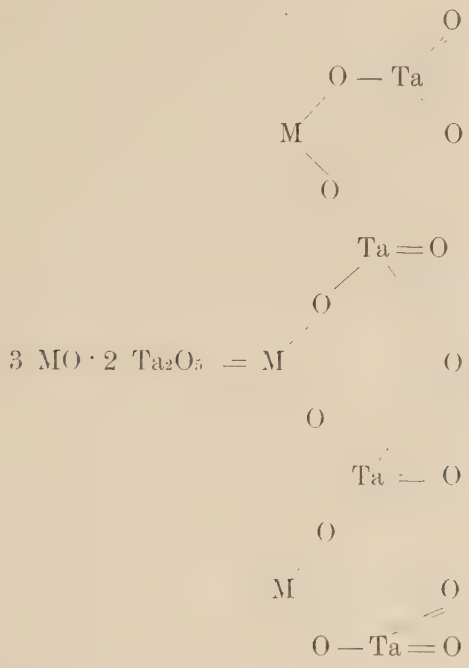
Ta_2O_5	= 49,57%	= 0,1121
Nb_2O_5	= 20,12%	= 0,0890
TiO_2	= 6,53%	= 0,0816
SnO_2	= 0,37%	= 0,0024
MnO	= 19,86%	= 0,2797
FeO	= 3,11%	= 0,0432
Al_2O_3	= 1,65%	= 0,0161
CaO	= 1,47%	= 0,0262
	102,68%	

Summe der **sauren** Bestandteile mit Ausnahme von TiO_2 = 0,2096 (Al_2O_3 wurde als saures Oxyd gerechnet)

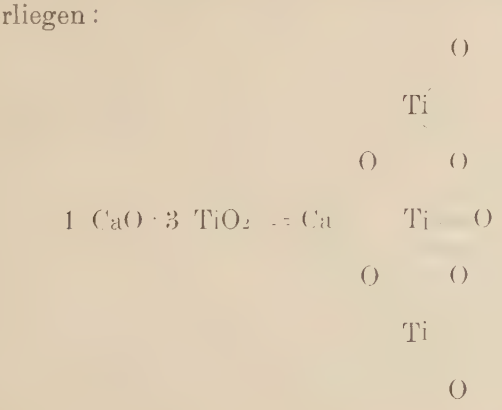
Summe der **basischen** Bestandteile mit Ausnahme von CaO = 0,3229. Verhältnis der Säuren und Basen = 1 : 1,54 = 2 : 3,08.

Dieser Tantalit enthält also auf 3 Mol. Basen 2 Mol. Säuren.

Die Formel dieses Minerals ist also:



Es dürfte jedenfalls ein Gemisch von Tantalat und Metatantalat des Mangans sein. Calcium und Titan, die im Verhältnis 1 : 3 vorhanden sind, dürften als Metapolytitanat vorliegen:



E. Qualitativer Nachweis der Erdsäuren.

Im Anschluss an die vorgenannten Untersuchungen will ich noch eine Zusammenstellung der Reaktionen der Tantal- und Niobsäure geben, insbesondere unter Berücksichtigung der Ergebnisse meiner Untersuchungen.

1. Reaktionen des Tantals.

Die bisherige Annahme (z. B. Treadwell, L. da-Chemie), dass geglühtes Tantaloxyd durch Schmelzen mit Monokaliumsulfat nicht aufgeschlossen wird, ist irrig. Tantaloxyd wird durch Schmelzen mit diesem Salz sogar äusserst leicht und völlig zersetzt. Die Schmelze ist in flüssigem Zustande völlig klar, erst durch Kochen dieser Schmelze mit Wasser wird Tantalsäure abgeschieden, jedoch nicht quantitativ und in einer ganz anderen Form, als sie vor dem Schmelzen war, sie ist nämlich ohne weiteres in der Wärme und nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd spielend leicht löslich.

Durch Schmelzen mit Aetzkali wird Tantaloxyd äusserst leicht zu einer klaren Lösung aufgenommen; diese Schmelze ist in heissem Wasser vollkommen löslich.

Durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd wird sie ebenfalls in lösliche Form übergeführt, doch ist dieses Natriumtantalat erst dann in heissem Wasser löslich, wenn das überschüssige Aetznatron ausgelaugt ist.

Reaktion auf nassem Wege.

a) Man verwende die Lösung irgend eines Alkalitantalats.

1. Mineralsäuren.

Konzentrierte Schwefelsäure

löst gefällte Tantalsäure in der Hitze auf, geglühte jedoch nicht. Giesst man die Lösung der Tantalsäure in konzentrierter Schwefelsäure in Wasser und kocht, so fällt fast alle Tantalsäure als Niederschlag aus.

Verdünnte Schwefelsäure

bringt in der Kälte eine geringe Trübung hervor, die sich bei längerem Stehen verstärkt, und beim Kochen fast quantitativ wird.

Salzsäure

erzeugt in verdünnteren Lösungen eines Tantalates auch beim Erwärmen keinen Niederschlag. In konzentrierten bewirkt es eine opalisierende Trübung der Flüssigkeit; Schwefelsäure fällt auch aus dieser salzsauren Flüssigkeit die Tantalsäure nicht quantitativ aus.

Salpetersäure

verhält sich wie die Salzsäure, doch ist ihre lösende Wirkung geringer.

Perchlorsäure*)

fällt aus einer Tantalatlösung beim Kochen Tantalsäure quantitativ in Form sehr gut filtrierbarer Flocken aus.

Phosphorsäure*)

fällt aus einer Tantalatlösung keine Tantalsäure aus; auch bei sehr grossem Ueberschuss von Phosphorsäure bleibt die Flüssigkeit klar und wird auch durch Zugabe einer Mineralsäure selbst beim Erhitzen nicht getrübt. Nur Essigsäure vermag eine geringe Trübung hervorzubringen. Es bildet sich also anscheinend ein komplexes Salz, aus dessen Lösung aber die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt werden kann.

Auch alkalische Flüssigkeiten, z B. Ammoniak, fällen diese Phosphatlösungen nicht.

Phosphorige und unterphosphorige Säure*)

verhalten sich wie Phosphorsäure.

Kieselfluorwasserstoffsäure*)

erzeugt ebenfalls keine Fällung, da Tantalsäure in ihr äusserst leicht löslich ist.

Kohlensäure*)

zersetzt Natriumtantalat vollständig unter Abscheidung der Tantalsäure; auch eine Tantalatlösung, die durch

*) Die mit * bezeichneten Reaktionen sind völlig neu, oder stehen im Widerspruch zu bereits bekannten.

Schmelzen mit Soda und Salpeter hergestellt wurde. (Unterschied von Niobsäure).

Flusssäure

fällt Tantalatlösungen nicht; nach Neutralisation der flusssauren Lösungen mit Pottasche bilden sich mikroskopische Nadeln, welche sich von den Tafeln der analogen Niobverbindung leicht mikroskopisch unterscheiden lassen. (Beste qualitative Erkennungsmethode der beiden Säuren).

2. Organische Säuren.

Oxalsäure*)

erzeugt in Tantalatlösungen in der Kälte einen Niederschlag von Tantalsäure, der sich in der Wärme wieder löst. Ammoniak fällt aus dieser Lösung die Tantalsäure quantitativ wieder aus.

Weinsäure

verhält sich wie Oxalsäure, doch fällt weder Ammoniak noch Schwefelammonium noch eine Mineralsäure aus ihrer Lösung die Tantalsäure wieder aus.

Essigsäure*)

fällt aus Tantalatlösungen beim Kochen die Tantalsäure quantitativ aus.

3. Ammonsalze.

Chlorammonium*)

fällt aus einer Tantalatlösung beim Kochen einen grossen Teil der Tantalsäure aus.

Ammoniumnitrat*)

verhält sich wie Chlorammon.

Ammoniumacetat*)

fällt in genügender Menge zugegeben, Tantalsäure beim Kochen quantitativ aus.

*) Alle diese Fällungen bleiben aus bei Anwesenheit von Weinsäure, Oxalweinsäure oder Wasserstoffsuperoxyd.

b) Man verwende frisch gefälltes Tantalhydroxyd in salzsaurer Lösung.

Ammoniak

fällt aus saurer Lösung quantitativ die Tantalsäure aus; ein Ueberschuss von Ammoniak ist nicht schädlich.

Schwefelammonium

verhält sich wie bei Ammoniak.

Natriumkarbonat

fällt in der Kälte einen Teil der Tantalsäure aus, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Natriumhypochlorid*)

fällt aus saurer, auch oxalsaurer Lösung Tantalsäure quantitativ aus.

Schwefelwasserstoff*)

fällt die Tantalsäure fast quantitativ in der Kälte, namentlich aus schwefelsaurer Lösung aus.

Schweflige Säure*)

fällt beim Kochen Tantalsäure quantitativ aus.

Wasserstoffsuperoxyd*)

löst beim Erwärmen frisch gefällte Tantalsäure äusserst leicht auf, wenn eine Base oder eine Säure zugegen ist. Wasserstoffsuperoxyd allein wirkt jedoch nicht auflösend auf die Tantalsäure.

Kieselfluorwasserstoffsäure*)

löst gefällte Tantalsäure spielend leicht auf.

Phosphorsäure*)

vermag gefällte Tantalsäure nicht zu lösen!!

(S. dagegen Verhalten von Phosphorsäure gegen eine alkalische Tantalatlösung).

Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd, Weinsäure und Oxalweinsäure verhindern auch hier sämtliche Fällungen.

Galläpfeltinktur*)

(nach Marignac) erzeugt in sauren Lösungen reiner Tantalsäure keine hellbraune Fällung.

Gerbsäurelösung in Wasser oder Glycerin*)

erzeugt weder Färbung noch gefärbte Fällung.

Ferrocyankalium*)

erzeugt in saurer Lösung in der Kälte allmählich eine

rotbraune Fällung, in schwacher Wärme und bei Zugabe von schwefliger Säure entsteht dieselbe rascher.

Ferricyankalium*)

erzeugt eine farblose Fällung.

Rhodankalium*)

verhält sich wie Ferricyankalium.

Ammoniummolybdat*)

verhält sich ebenso.

Zink- und Salzsäure

erzeugen keine gefärbte Lösungen.

*) In dieser reduzierten Tantallösung vermögen die letzten 4 genannten Reagentien ebenfalls nur farblose Fällungen zu erzeugen.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Tantalsäure

ist unschmelzbar und besitzt in der Hitze und Kälte eine rein weisse Farbe.

Die Boraxsäure bleibt in der Oxydations- und Reduktionsflamme farblos, in letzterer auch auf Zusatz von Zinn oder Zinkoxyd*).

2. Reaktionen des Niobs.

Niobsäure zeigt sich in seinem analytischen Verhalten der Tantalsäure überaus ähnlich. Mit Monokaliumsulfat geschmolzen, verhält es sich genau wie Tantalsäure, nur mit dem Unterschied, dass beim Auskochen der Schmelze mit Wasser mehr Niobsäure in Lösung bleibt als dies beim Tantal der Fall ist.

Reaktionen auf nassem Wege.

a) Man verwende die Lösung irgend eines Alkaliniobates.

Konzentrierte Schwefelsäure

löst geglühte Niobsäure beim Erhitzen auf und bleibt die Lösung beim Eingiessen im Wasser klar. Erst bei längerem Stehen, schneller beim Kochen scheidet sich

der grösste Teil der Niobsäure aus (Unterschied von Tantalsäure). Giesst man eine solche Niobhaltige Schwefelsäurelösung in konzentriertes Ammoniumsulfat, so fällt auch bei tagelangem Stehen und anhaltendem Kochen keine Spur von Niobsäure aus. (Unterschied von Tantalsäure).

Verdünnte Schwefelsäure
Salzsäure
Salpetersäure

verhalten sich wie gegenüber Tantalsäure, nur ist Niobsäure in ihnen noch leichter löslich.

Ebenso verhalten sich

Perchlorsäure, Phosphorsäure, Phosphorige und unterphosphorige Säure, sowie Kieselfluorwasserstoffsäure*)

wie gegenüber Tantal.

Flusssäure

löst Niobsäure spielend leicht auf; des weiteren s. unter Tantal.

Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure, Ammonsalze*)

verhalten sich wie gegen Tantal.

Kohlensäure*)

zersetzt Natriumniobatlösung zum Teil. Dagegen wird eine Niobatlösung, die hergestellt ist durch Schmelzen mit Soda und Salpeter durch Kohlensäure nicht zersetzt. Unterschied von Tantalsäure).

b) Man verwende frisch gefälltes Niobhydroxyd in salzsaurer Lösung.

Ammoniak, Schwefelammonium und Natriumkarbonat

verhalten sich wie gegenüber Tantal. Nur löst sich Niobhydroxyd viel leichter schon bei ganz schwachem Erwärmen in Soda auf.

Natriumhypochlorid, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Wasserstoffsuperoxyd*)

verhalten sich wie gegenüber Tantal, doch löst letzteres

Niobsäure in saurer oder alkalischer Lösung leichter auf wie Tantalsäure.

Galläpfeltinktur, Gerbsäurelösung in Wasser und Glycerin

verhalten sich ebenfalls wie bei Tantal.

Kieselfluorwasserstoffsäure und Phosphorsäure*)

zeigen dasselbe Verhalten wie gegen Tantal.

Ferrocyankalium*)

erzeugt einen graugrünen Niederschlag. (Unterschied von Tantalsäure).

Ferricyankalium, Rhodankalium und Ammoniummolybdat*)

s. Tantal.

Zink- und Salzsäure*)

erzeugen eine schmutzig blaue Färbung, die direkt in farblos übergeht. Auch aus dieser reduzierten Niobsäurelösung vermögen die letzten obengenannten Reagentien keine färbenden Fällungen zu erzielen.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Niobsäure ist unschmelzbar und in der Hitze zitronengelb, in der Kälte besitzt sie noch einen gelben Stich. Die Boraxperle ist in der Oxydations- und Reduktionsflamme farblos.